


## TOWER REACTOR AND USE THEREOF FOR THE CONTINUOUS PRODUCTION OF HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYESTERS

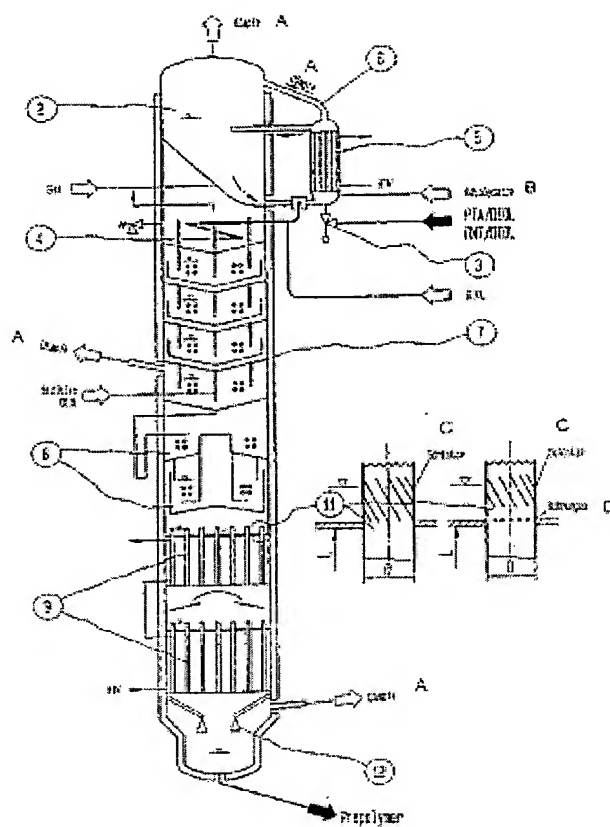
**Patent number:** WO2005042615  
**Publication date:** 2005-05-12  
**Inventor:** SCHULZ VAN ENDERT EIKE (DE); ATLAS CHRISTIAN (DE)  
**Applicant:** UHDE INVENTA FISCHER GMBH & CO (DE); SCHULZ VAN ENDERT EIKE (DE); ATLAS CHRISTIAN (DE)  
**Classification:**  
**- international:** **B01J19/18; B01J19/24; C08G63/78; B01J19/18; B01J19/24; C08G63/00; (IPC1-7): C08G63/78; B01J19/18; B01J19/24**  
**- european:** B01J19/18M; B01J19/24M; C08G63/78A  
**Application number:** WO2004EP12297 20041029  
**Priority number(s):** DE20031051085 20031031

**Also published as:** DE10351085 (A1)**Cited documents:** DE10155419  
 US4289895  
 US5310955

**Report a data error here**

**Abstract of WO2005042615**

The invention relates to a tower reactor and use thereof for the continuous production of high molecular weight polyesters, such as for example, polyethylene terephthalate (PET), polybutylene terephthalate (PBT), polynaphthalene terephthalate (PEN), polytrimethylene terephthalate (PTT) and/or polyesters of other dicarboxylic acids and diols, including copolymers thereof. The above is a single-stage tower reactor.



A VAPOUR  
B CATALYST  
C SLOTS  
D DRILLINGS

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
12. Mai 2005 (12.05.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/042615 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 63/78,  
B01J 19/24, 19/18

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/012297

(22) Internationales Anmeldedatum:  
29. Oktober 2004 (29.10.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 51 085.0 31. Oktober 2003 (31.10.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): UHDE INVENTA-FISCHER GMBH & CO. KG  
[DE/DE]; Holzhauser Strasse 157-159, 13509 Berlin (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHULZ VAN EN-  
DERT, Eike [DE/DE]; Olafstrasse 85, 13467 Berlin (DE).  
ATLAS, Christian [DE/DE]; Alt-Reinickendorf 13a,  
13407 Berlin (DE).

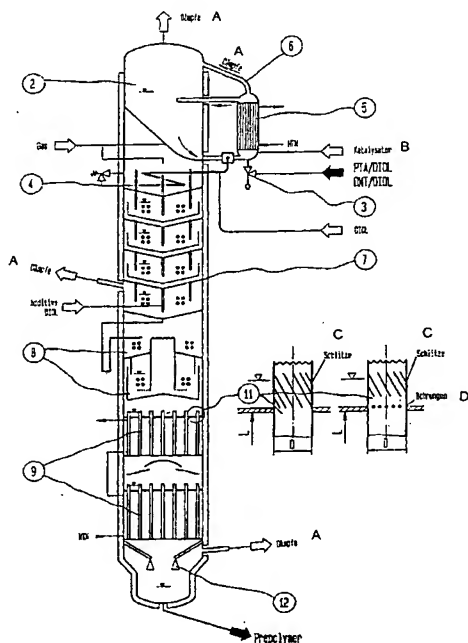
(74) Anwalt: PFENNING, MEINIG & PARTNER GBR;  
Mozartstrasse 17, 80336 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: TOWER REACTOR AND USE THEREOF FOR THE CONTINUOUS PRODUCTION OF HIGH MOLECULAR  
WEIGHT POLYESTERS

(54) Bezeichnung: TURMREAKTOR SOWIE DESSEN VERWENDUNG ZUR KONTINUIERLICHEN HERSTELLUNG VON  
HOCHMOLEKULAREM POLYESTER



A VAPOUR  
B CATALYST  
C SLOTS  
D DRILLINGS

(57) Abstract: The invention relates to a tower reactor and use thereof for the continuous production of high molecular weight polyesters, such as for example, polyethylene terephthalate (PET), polybutylene terephthalate (PBT), polynaphthalene terephthalate (PEN), polytrimethylene terephthalate (PTT) and/or polyesters of other dicarboxylic acids and diols, including copolymers thereof. The above is a single-stage tower reactor.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Turmreaktor sowie dessen Verwendung zur Herstellung hochmolekularer Polyester wie z.B. Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat (PBT), Polynaphthalenterephthalat (PEN), Polytrimethylenterephthalat (PTT) und/oder Polyester anderer Dicarbonsäuren und Dirole einschließlich ihrer Copolymere. Dabei handelt es sich um einen einstufigen Turmreaktor.

WO 2005/042615 A1



PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

Turmreaktor sowie dessen Verwendung zur kontinuierli-  
chen Herstellung von hochmolekularem Polyester

5 Die Erfindung betrifft einen Turmreaktor sowie dessen  
Verwendung zur Herstellung hochmolekularer Polyester  
wie z.B. Polyethylenterphthalat (PET), Polybutylente-  
rephthalat (PBT), Polynaphthalenthetherphthalat (PEN),  
Polytrimethylenterephthalat (PTT) und/oder Polyester  
10 anderer Dicarbonsäuren und Diole einschließlich ihrer  
Copolymere. Dabei handelt es sich um einen einstufig-  
gen Turmreaktor.

15 Aus dem Stand der Technik sind Verfahren zur kontinu-  
ierlichen Herstellung von Polyestern bekannt, bei de-  
nen mehrstufige Reaktorsysteme verwendet werden, die  
aus drei bis fünf verschiedenen miteinander verbunde-  
nen Reaktionskesseln bestehen. Bei diesen Verfahren  
wird die Polyesterbildung in mehreren Reaktionsstu-  
fen, die zumeist als Rührkessel ausgebildet sind,  
20 durchgeführt, die räumlich voneinander getrennt ab-

laufen: Die Veresterung, die Umesterung, die Vorkon-  
densation, die Polykondensation und die Polyvereste-  
rung. Die Reaktionsbedingungen für die Veresterung  
liegen dabei bei Temperaturen zwischen 200 und 280 °C  
5 und Drücken zwischen 0 und 4 bar, während die Bedin-  
gungen für die Umesterung üblicherweise bei atmosphä-  
rischen Drücken sowie bei Temperaturen zwischen 150  
und 240 °C, in Abhängigkeit von den Ausgangssubstan-  
zen, besonders von den Diolen, liegen. Für die Ver-  
fahren sind niedrige Temperaturen und niedrige Drücke  
10 erstrebenswert, um ungewünschte Nebenreaktionen zu  
vermeiden.

So ist aus der DE 35 44 551 A1 ein Verfahren zur kon-  
tinuierlichen Herstellung von hochmolekularem Poly-  
buthylentheraphthalat bekannt, bei dem das Verfahren  
15 unter atmosphärischem Druck durchgeführt wird.

Bei allen aus dem Stand der Technik bekannten Verfah-  
ren ist es wichtig, folgende Bedingungen zu erfüllen:  
20

- I) Geeignete Prozessführung und Ausbildung der Vor-  
richtungen zur Vermeidung von unerwünschten Ne-  
benreaktionen.  
25
- II) Schnellstmögliche Entfernung der Nebenprodukte  
wie z.B. Wasser, Methanol, THF und Acetaldehyd,  
wodurch das Reaktionsgleichgewicht nach rechts  
verschoben wird und die Hauptreaktion dadurch  
30 vorrangig abläuft.
- III) Schonende Behandlung, d.h. kurze Verweilzeit bei  
minimaler Reaktionstemperatur.
- 35 IV) Optimal abgestimmte Druckreduzierung bzw. Tempe-  
raturerhöhung um den größtmöglichen Fortschritt

der Ver-/Umesterung sowie der Polykondensation/Polyveresterung zu erreichen.

- 5 V) Hohe Oberflächenbildung zur Verbesserung der Reaktionskinetik.

10 Diese Aufgaben können durch mehrere hintereinander geschaltete Rührreaktoren, die nach dem Stand der Technik für diese Prozesse üblicherweise verwendet werden, nur unzureichend erfüllt werden. Dadurch kann z.B. die Qualität des Produktes oder die Menge an unerwünschten Nebenprodukten sowie die Ausbeute negativ beeinflusst werden, wodurch neben weiteren Nachteilen, wie Energieverbrauch, Wartungsanforderungen und  
15 Investitionsaufwand, die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens stark beeinträchtigt wird.

20 Weiterhin ist aus der DE 101 55 419 ein Verfahren zur Herstellung von hochmolekularem Polyester sowie eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens bekannt, wobei die einzelnen Reaktionszonen in einem einzigen Reaktorgefäß integriert sind.

25 Ausgehend von diesen Nachteilen des Standes der Technik war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung einen Reaktor bereitzustellen, in dem die einzelnen Reaktionsstufen durchgeführt werden können und gegenüber dem Stand der Technik eine schnellere Reaktionsführung sowie eine schonendere Herstellung der Reaktionsprodukte ermöglicht wird.  
30

Diese Aufgabe wird durch den gattungsgemäßen Turmreaktor mit den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1 sowie dessen Verwendung mit den Merkmalen des Anspruchs 31 gelöst. Die weiteren abhängigen Ansprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf.  
35

Erfindungsgemäß wird ein Turmreaktor zur kontinuierlichen Herstellung von hochmolekularem Polyester bereitgestellt, der Reaktionszonen für die gleichzeitige Veresterung und/oder Umesterung sowie Vorkondensation aufweist. Die einzelnen Reaktionszonen sind dabei in einem Turmreaktor vereinigt und können mit mindestens einem Reaktor für die Polykondensation in der Fest- und/oder Flüssigphase verbunden sein.

Der Turmreaktor ist dabei folgendermaßen aufgebaut: Im oberen Drittel ist der Turmreaktor in Form eines Hydrozyklons mit anhängendem Wärmetauscher ausgebildet und weist eine Zuführung für die Paste, die Aufschlämmung und/oder das flüssige Rohstoffgemisch auf. Dabei ist der Bereich des Turmreaktors unterhalb des Hydrozyklons in Form einer Fallstromkaskade ausgebildet. Diese Kaskade ist über ein geeignetes Zulaufrohr mit dem unteren Teil des Turmreaktors verbunden, der in Form einer ein- oder mehrstufigen Fallfilmzone mit Vorentspannung ausgebildet ist.

Diese Bauweise bringt verschiedene Vorteile mit sich. So kann der Produktablauf aus dem gesamten Turmreaktor durch gravimetrischen Fluss ohne Einsatz einer Pumpe sichergestellt werden. Weiterhin werden lange externe Druckleitungen für den Transport des Monomers in den Reaktor überflüssig. Weitere Vorteile betreffen die Tatsache, dass die Beheizung des oberen Reaktordeckels entfällt, was zu entsprechenden Kosteneinsparungen führt, sowie dass die Reaktions-Dampfbrüden partiell zur Erwärmung des Reaktionsproduktes im Hydrozyklon genutzt werden können. Ebenso herrscht im Druckreaktor ein gleichmäßiges Druckgefälle über den gesamten Reaktor. Dies führt dazu, dass die Wandmaterialstärke verringert werden kann.



Bevorzugt weist der Hydrozyklon einen Brüdenstutzen auf und ist im oberen Teil des Turmreaktors mit einem Wärmeaustauscher verbunden. Dadurch wird es ermöglicht, das Produkt in natürlichem oder erzwungenem Kreislauf über den Wärmetauscher in den Hydrozyklon zu führen.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung weist der Wärmeaustauscher einen separaten Gaskamin auf, der in einen oberen Teil des Zyklons führt.

Bevorzugt weist die Kaskade mindestens zwei, besonders bevorzugt vier Reaktionstassen (Tassen) auf. Dabei kann in mindestens einem Kaskadenbereich ein Rühraggregat zur Unterstützung der Eingabe von Diol oder Additiven integriert sein. Alternativ kann das Additiv auch in ein Produktablaufrohr der vorletzten Tasse über eine Injektionslanze zugegeben werden, wodurch eine optimale Verteilung desselben in der Produktmasse gewährleistet ist.

Die Druckleitung ist bevorzugt als Doppelmantelleitung ausgebildet, die sich im Inneren der ersten Kopftasse als Heizwendel fortsetzt. Die Druckleitung kann dabei mit einer Volumenförderpumpe und statischen Mischelementen oder einer Mischpumpe ausgestattet sein.

Bevorzugt weist der Hydrozyklon einen Gaseintritt in seinem konischen Bereich auf.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung besitzt eine der Kopftassen im Brüdenbereich ebenfalls einen Inertgaseintritt. Die Reaktionsgase und/oder Fremdgase werden bevorzugt von Reaktionszone zu Reaktionszone im Gleichstrom mittels abgetauchten Zuführungen durch

die Reaktionsflüssigkeit geleitet, wodurch ein Druckgefälle zwischen den Tassen erzeugt wird. Die Reaktionsmasse wird mittels eines ebenfalls getauchten Rohres der jeweils nächsten Tasse zentral zugeführt.

5

Bevorzugt weist die Vorentspannungszone zur Fallfilmzone ebenfalls die Form eines Hydrozyklons auf, der den Flash-Effekt unterstützt und für angemessene Trennung der Flüssig-/Gasphasen sorgt sowie eine weitere Druckabstufung erzeugt.

10

Die Zuführung des Produktes aus der Vorentspannungszone zur Fallfilmzone erfolgt durch geeignete Gestaltung des Ablaufes daraus im konzentrischen Außenbereich der Fallfilmzonen und das Produkt wird über Gassen im Rohrfeld gleichmäßig verteilt.

15

Ebenso ist es bevorzugt, dass die Fallfilmzone mindestens ein Rohrfeld aufweist. Jedem Rohr des Rohrfeldes ist dabei ein Einlaufzylinder zugeordnet, der eine gleichmäßige Benetzung der Rohrrinnenseite sicherstellt, wobei dieser mit überlappenden, nicht-axialen Schlitzten am Umfang ausgestattet ist, aufgrund des Schlitzdruckverlustes eine konstante Füllhöhe oberhalb der Rohrreihen erzeugt wird und einen Maximalüberlauf mit gezackter Krone besitzt, wobei die Schlitzte so ausgebildet sind, dass Viskositätsunterschiede nur vernachlässigbare Änderungen der Füllhöhe bewirken, wohl aber eine proportionale Änderung von Füllhöhe zu Flüssigkeitsdurchsatz.

20

25

30

Ebenso ist es bevorzugt, dass die Länge der Fallfilmrohre so bemessen ist, dass eine totale Benetzung erfolgt.

35

Bevorzugt wird der Durchmesser der Fallfilmrohre größer als die größte auftretende Reaktionsdampfblase

ausgewählt. Die Reaktionsbrüden sind dabei im Gleichstrom mit dem abwärts fließenden Produkt geführt.

5 Das Fallfilmrohrfeld kann vorzugsweise auch zur Wärmeübertragung genutzt werden.

Bevorzugt ist der gesamte Turmreaktor mit einem Mantel zur Beheizung mit organischen Heizmedien in Dampfform ausgerüstet.

10 Vorzugsweise weist der Turmreaktor als Zuführung ein mit speziellem Teller ausgeführtes Tellerbodenventil auf. Die Zuführung des Rohgemisches ist zentral im Kugelboden unterhalb des Wärmetauschers angeordnet.  
15 Dies bringt den Vorteil mit sich, dass der Teller des Bodenventils einen Prallplatteneffekt bewirkt, der eine gleichmäßige turbulente Verteilung des Rohgemisches mit dem Reaktionsgemisch ermöglicht.

20 Bevorzugt weist der Turmreaktor statische Mischelemente zur Verbesserung der Einmischung des Rohgemisches in das Reaktionsgemisch auf. Durch die vollständig oder teilweise Füllung der Wärmetauscherrohre wird die Einmischung des Rohgemisches in das Reaktionsgemisch verbessert. Dies hat zur Folge, dass durch  
25 den höheren Stoffaustausch die Reaktion beschleunigt werden kann und aufgrund des verbesserten Wärmeaustausches (geringere Wandtemperatur) das Reaktionsprodukt geschont wird.

30 Das im unteren Teil des außenliegenden Wärmetauschers eintretende Rohgemisch wird einer intensiven Einmischung in das flüssige Reaktionsgemisch unterzogen. Das Verhältnis von umlaufendem Reaktionsgemisch zum  
35 eingetragenen Rohgemisch liegt im Bereich von 100:1 bis 300:1, sodass eine zufriedenstellende Einmischung bereits durch die Verdünnung gewährleistet ist, wenn von einer 100%igen Mischung ausgegangen wird.

Besonders bevorzugt wird ein dreidimensionales, statistisches Mischelement eingesetzt, das eine Vielzahl von diagonalen Kreuzströmen bei gleichzeitig axialer Durchströmung erzeugt, bevor das Reaktionsgemisch in den Wärmetauscher eintritt. Somit können Probleme wie die Strähnenbildung des Rohgemisches im Reaktionsgemisch ausgeschlossen werden, sodass eine inhomogen einsetzende Reaktion im Wärmetauscher, die den Naturumlauf stören würde, behindert werden kann. Ebenso kann auf diese Weise eine Sedimentierung einer Rohstoffkomponente vermieden werden, die im Laufe der Zeit zu Prozessstörungen führen kann. Diese Probleme des mechanischen Einmischens können mittels marktgängigen Rührorganen oder Mischpumpen beseitigt werden, diese weisen jedoch den Nachteil auf, dass ein weiteres wartungsbedürftiges Element Bestandteil des Reaktors ist, das eine elektrische Leistung erfordert und damit die Wirtschaftlichkeit des Prozesses mindert. In diesem Zusammenhang hat sich der Einsatz eines dreidimensionalen statischen Mischelementes als besonders vorteilhaft erwiesen. Mit diesem kann eine radiale Verteilung von Reaktionsgemisch und Rohgemisch bei gleichzeitiger axialer Aufwärtsbewegung erfolgen, d.h. es erfolgt eine intensive Durchmischung der Komponenten und damit eine gleichmäßige Reaktion. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform besteht das dreidimensionale statische Mischelement aus kreuzweise zusammengefügtten, gelochten Blechabschnitten, deren Neigung zur Achse so eingestellt wird, dass der Prall-Druckverlust nur wenige mmWWS/m beträgt. Das Verhältnis von axialer Höhe zu Wärmetauscher-Durchmesser beträgt dabei vorzugsweise zwischen 0,2:1 bis 0,5:1. Dieses Verhältnis ist wichtig, um den Naturumlauf so wenig wie möglich zu stören.

Für die Durchmischung können auch definierte Füllkörpertypen eingesetzt werden. Diese gewährleisten je-

doch häufig nur eine begrenzte, lokale axiale Durchmischung.

5 Eine weitere Variante der Durchmischung wird durch gefaltete Schichtpackungen realisiert, wie sie vielfach in Destillationskolonnen angewendet werden. Gerade im Hinblick auf die kreuzweise und diagonale Strömung, die axiale Leakageströmung sowie den geringen Druckverlust können hiermit ebenfalls gute Ergebnisse  
10 erzielt werden.

Vorzugsweise weist der Wärmeaustauscher zwei Bereiche, einen Produktraum und einen Heizraum, sowie eine Trennvorrichtung zur horizontalen Trennung dieser  
15 beiden Bereiche auf, wobei die Höhe der Trennvorrichtung mindestens 1D (D = Durchmesser der Wärmetauscherrohre ) beträgt und die getrennten Bereiche des Wärmetauschers einen gedrehten Versatz von 0 bis 1D aufweisen.

20 Bevorzugt weisen die einzelnen Wärmetauscherbereiche eine unterschiedliche Rohrteilung auf.

25 In einer vorteilhaften Weiterbildung weisen die Bründenräume adhäsionsmindernde Beschichtungen auf. Hierfür kommen beispielsweise adhäsionsmindernde Organo- und Anorganochemikalien als Beschichtungen im Dünnschichtverfahren (bis 10 µm) bei hoher Anwendungstemperatur von bis zu 350° C in Frage. Mit dieser Oberflächenbehandlung kann eine Verminderung der Verschmutzungsanfälligkeit der polymeren Reaktionsmassen  
30 erreicht werden.

35 In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung sind sämtliche Wärmetauschflächen in den einzelnen Zonen für flüssige Wärmeträger zur prozessrelevanten Temperatur- und Wärmemengenverteilung ausgerüstet.

Mit dem erfindungsgemäßen Reaktor lässt sich ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von hochmolekularen Polyestern durchführen, basierend auf der Veresterung von Dicarbonsäuren und/oder Umesterung von Dicarbonsäureestern mit Diolen in Gegenwart von Katalysatoren unter simultaner Bildung eines Vorpolymers und dessen Polykondensation zu hochmolekularen Polyestern durchführen. Folgende Schritte kennzeichnen dabei den Verfahrensablauf:

a1) Eine Paste und/oder eine Aufschlämmung der Dicarbonsäuren und des Diols wird hergestellt, wobei ein Molverhältnis von Diol zu Dicarbonsäure von 0,8 bis 1,8 eingehalten wird. Gleichzeitig wird die Temperatur zwischen 20 und 90 °C und der Druck zwischen 0,1 und 1 bar gehalten.

a2) Alternativ zu a1) kann ein Dicarbonsäureester aufgeschmolzen und mit dem Diol in einem Molverhältnis von Diol zu Dicarbonsäureester von 1,2 bis 1,8 bei einer Temperatur von 145 bis 165° C gemischt werden.

b) Die Produkte aus a1) und/oder a2) werden kontinuierlich einem Turmreaktor zugeführt. Im Turmreaktor erfolgt dann kontinuierlich, simultan und unterbrechungslos die Veresterung bzw. Umesterung bis zur Vorkondensation, wobei folgende Reaktionsbedingungen eingehalten werden:

b1) Die Produkte aus a1) und/oder a2) werden einer Temperaturbehandlung bei 170 bis 270 °C und Drücken von 0,3 bis 3 bar unterzogen. Gleichzeitig wird eine Teilmenge des und/oder der Katalysator(en) zugeführt, während die Reaktionsdämpfe in situ aus dem Reaktionsgemisch entfernt wer-

den.

- 5           b2) Das aus b1) erhaltene Produkt wird kontinuierlich in eine Rohrstrecke überführt und der Druck wird dabei zwischen 1 und 10 bar, die Temperatur zwischen 200 und 280 °C gehalten. In diesem Reaktionsschritt werden gleichzeitig 0,03 bis 0,3 mol Diol zugeführt.
- 10           b3) Das Produkt aus b2) wird kontinuierlich in eine dritte Zone überführt, wobei ein reduzierter Druck von 0,1 bis 2 bar und eine Temperatur zwischen 230 bis 280 °C eingehalten wird. In diese dritte Stufe werden 0,02 bis 0,2 mol Diol und  
15           eine Teilmenge des und/oder der Katalysator(en) zugeführt.
- 20           b4) Das Produkt aus b3) wird einer weiteren Reaktion unterzogen, wobei der Druck zwischen 0,01 und 0,1 bar sowie die Temperatur zwischen 240 bis 280 °C gehalten wird.
- 25           b5) Das Reaktionsprodukt Wasser aus der Veresterung bzw. Methanol aus der Umesterung, die Nebenprodukte sowie überschüssiges Diol aus den Reaktionsschritten b1) und b3) bis b5) werden entfernt und das Diol nach Reinigung den einzelnen Prozessstufen wieder zugeführt.
- 30           c1) Das aus b4) erhaltene Vorpolymer wird in einem üblichen Polykondensationsapparat bei Temperaturen zwischen 240 und 290 °C sowie Drücken zwischen 0,0002 bis 0,003 bar kontinuierlich zum Polymer weiterverarbeitet.  
35           c2) Alternativ zu c1) ist es auch möglich, das er-

haltene Vorpolymer einzufrieren, zu Pellets zu verarbeiten und einer Nachkondensation in fester Phase bei Temperaturen zwischen 160 und 230 °C unter Inertgas zu unterziehen.

5

Das neue Verfahren erlaubt den parallelen, unterbrechungslosen Ablauf der Um-/Veresterung sowie der Vor-  
kondensation von Dicarbonsäuren und deren Estern mit  
Diolen in einem einzigen Turmreaktor. Dadurch wird  
erstmals die mechanische und verfahrenstechnische In-  
tegration mehrerer Prozessstufen für die Polyester-  
synthese ermöglicht.

15

Bevorzugt werden die in der Stufe b1) entstandenen  
gasförmigen Nebenprodukte und das überschüssige Diol  
mittels eines Hydrozyklons im „statu nascendi“ abge-  
trennt. Der schnellen Abtrennung von leichter siedenden  
Reaktionsgasen kommt eine hohe Bedeutung zu in  
Hinsicht auf die Minimalisierung der Bildung von Ne-  
benprodukten durch Auto- und Säurekatalyse. Der Ge-  
halt an Nebenprodukten in der Reaktionsmasse wird  
aufgrund der Partialdrücke dieser Produkte vom anlie-  
genden Reaktionsdruck und den vorhandenen statischen  
Produkthöhen bestimmt: Je höher der Gesamtdruck, um  
so höher die Nebenproduktbildung. Die Ausbildung als  
Hydrozyklon mit außen liegendem Wärmetauscher ist  
deshalb auf Grund der sich einstellenden Thermo-  
syphon-Umwälzung entscheidend für eine kurze Verweil-  
zeit der Nebenprodukte in der Reaktionsmasse bei an-  
steigender statischer Produkthöhe und weil für eine  
sofortige effektive Entgasung im Hydrozyklon und im  
Wärmetauscher gesorgt ist.

20

25

30

35

Bei der Durchführung einer Veresterung wird in  
Schritt b1) bevorzugt eine Temperatur zwischen 200  
und 270 °C sowie ein Druck zwischen 0,3 und 3 bar



eingehalten. Wird dagegen eine Umesterung durchgeführt, so wird Schritt b1) bei einer Temperatur zwischen 170 und 200 °C sowie bei einem Druck zwischen 0,3 bis 1 bar durchgeführt.

5

Im Schritt b2) wird bei Durchführung einer Veresterung der Druck bevorzugt zwischen 2 und 6 bar die Verweilzeit zwischen 1 und 5 min sowie die Temperatur bevorzugt zwischen 220 und 280 °C und besonders bevorzugt zwischen 230 bis 250 °C gehalten. Wird dagegen eine Umesterung durchgeführt, so wird der Druck in der Stufe b2) bevorzugt im Bereich zwischen 2 und 5 bar, die Verweilzeit zwischen 1 und 4 min sowie die Temperatur im Bereich zwischen 200 und 240 °C, besonders bevorzugt zwischen 210 bis 230 °C gehalten.

In einer vorteilhaften Weiterbildung des Verfahrens wird in der Stufe b3) das aus der Stufe b2) kontinuierlich zugeführte Reaktionsprodukt über eine Fallstromkaskade geführt, wobei sich ein um 20 bis 60 mbar fallender Druck und eine um 5 bis 20 °C steigende Temperatur je Schale einstellt. Bei der Veresterung entsteht dabei ein Vorkondensat mit 5 bis 20 Wiederholungseinheiten bei einem Umsatz zwischen 97 und 99,5 %. Bei der Umesterung liegt der Umsatz dagegen zwischen 98,5 und 99,8 %.

Bevorzugt wird zum normalen Prozessgas zusätzlich ein trockenes Inertgas und/oder überhitztes Prozessgas in mindestens die erste Schale unter die Reaktionsmassenoberflächen geführt. Hierdurch wird die Abtrennung der Nebenprodukte durch "Schleppeffekt", d.h. Sättigung der Gase, unterstützt. Gleichzeitig wird die innere Durchmischung der Reaktionsmasse begünstigt.

35

Die Verweilzeit in den einzelnen Schalen liegt bevor-

zugt in einem Bereich zwischen 5 und 15 min.

5 In einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung des Verfahrens erfolgt die Produktzufuhr in den Schalen zentral. Dabei läuft das Produkt am Außenrand der Schalen gleichmäßig verteilt über die Außenwand ab, welches der beschleunigten Entgasung dient, und wird anschließend wieder zentral zusammengeführt.

10 Der Schritt b4) ist als Fallfilmzone mit Vorentspannung ausgebildet und wird bevorzugt bei einer Temperatur zwischen 245 und 270 °C und einer Verweilzeit zwischen 4 und 30 min, sowie einem Druck zwischen 0,01 und 0,05 bar durchgeführt. Dabei entsteht ein  
15 Vorkondensat mit 10 bis 40 Wiederholungseinheiten bei einem Umsatz von 99,8 %.

20 Das Reaktionsprodukt wird nach Verlassen einer oder mehrerer Fallfilmzone(n) bevorzugt durch einen beheizten Konus zusammengeführt, wobei in seinem zentralen Bereich mittels Spoiler eine Gas-Flüssigtrennung vorgenommen wird.

25 Bevorzugt setzt man als Diol 1,4-Butandiol, Ethandiol oder Propandiol ein. Auch für Cyclohexandimethanol ist das Verfahren geeignet. Als Dicarbonsäure kommt bevorzugt Terephthalsäure zum Einsatz. Bei der Umesterung wird als Dicarbonsäureester bevorzugt Dimethylterephthalat (DMT) verwendet. Als Katalysatoren  
30 kommen bevorzugt die bekannten Zinn-, Antimon-, Germanium-, Mangan-, Calcium- und/oder Titanmetalle etc., insbesondere als deren organische Verbindungen, zum Einsatz. Die Katalysatoren können auch in einer porösen Trägersubstanz untergebracht sein um eine gezielte Wirkung zu entfalten.  
35

Anhand der folgenden Figuren und des Beispiels soll der erfindungsgemäße Gegenstand näher erläutert werden, ohne diesen auf diese Ausführungen einzuschränken.

- 5
- Fig. 1 zeigt eine erste Variante eines erfindungsgemäßen Turmreaktors,
- 10
- Fig. 2 zeigt eine zweite Variante eines erfindungsgemäßen Turmreaktors,
- Fig. 3 zeigt eine Reaktionstasse mit Schaumbremse 13 und Dampf-Flüssigkeitstrennung,
- 15
- Fig. 4 zeigt verschiedene Ausführungsformen der Rohre des Rohrfelds,
- Fig. 5 zeigt verschiedene Ausführungsformen der zylindrischen Einlaufrohre,
- 20
- Fig. 6 zeigt eine Ausführungsform des Ablaufs der zweiten Filmreaktionszone, und
- 25
- Fig. 7 zeigt eine Ausführungsform der Rohrböden in Form einer Kalotte.

Fig. 1 zeigt den schematischen Aufbau eines Turmreaktors. Eine Aufschlammung der Dicarbonsäure mit dem Diol oder der geschmolzene Dicarbonsäureester und das Diol werden im unteren Bereich eines am Turmreaktor hängenden Wärmetauschers 5 unter Druck in die Reaktionsmasse eingespritzt, wobei es durch geeignete Ausführung des Einspritzstutzens 3 zu einer optimalen Durchmischung mit dem im Unterteil befindlichen, siedenden Reaktionsprodukt kommt. Hier kann auch ein Katalysator, der für einige Polyesterreaktionen vor-

30

35

teilhaft ist, eingespeist werden. Der Wärmetauscher sorgt für die Aufwärmung des Gemisches auf Reaktions- siedetemperatur. Das siedende Reaktionsgemisch ge-  
5 langt über eine kurze Verbindungsleitung, die tangen- tial in einen Hydrozyklon 2 mündet zur weiteren Reak- tion. Zur schnellen Reaktionsgasabfuhr aus der Reak- tionsmasse wird der Hauptteil dieser Gase über eine gesonderte Leitung, einen Dampfkamin 6, aus dem Wär- metauscher in den Gasraum des Zyklones geleitet.

10 Im Hydrozyklon 2 findet eine weitere Entgasung bei Fortsetzung der Reaktion statt. Das reagierte Produkt gelangt über eine kurze Verbindungsleitung am Fuß des Zyklons in den Wärmetauscher 5 zurück, so dass ein  
15 natürlicher Umlauf entsteht. Das gesamte Reaktionsgas wird oberhalb der Reaktionsmasse aus dem Dampfraum des Hydrozyklons 2 abgeführt.

Bei besonders empfindlichen Produkten, wie z.B. bei  
20 der Herstellung von PBT, entsteht durch Zyklisierung von Butandiol das unerwünschte Tetrahydrofuran (THF). Die Bildung wird durch Präsenz von Wasser, das bei- spielsweise bei der Veresterung entsteht, verstärkt. Vorteilhaft kann in diesem Falle im unteren Bereich  
25 des Zyklones ein vorgewärmtes, ungesättigtes Schlepp- gas oder überhitzter Prozessbrüden eingeleitet wer- den, wodurch die Entfernung von, insbesondere Wasser, Methanol, Acetaldehyd oder Tetrahydrofuran aus der Reaktionsmasse beschleunigt wird.

30 Der Reaktor weist eine Druckleitung für das Produkt auf, in die das Diol über statische Mischelemente mit der Reaktionsmasse innig vermischt wird. Je nach Pro- dukt kann hier ein Druck von bis zu 10 bar über ein  
35 Druckhalteventil eingestellt worden. Alternativ kann die Durchmischung und der Druck auch durch eine spe-

zielle Mischpumpe erzeugt werden.

5 Durch die Einbringung des Diols unter Druck wird eine spontane Umsetzung mit den Carboxyl- oder Methoxygruppen eingeleitet, die im Zeitbereich von 1 bis 5 Minuten abläuft und nach Entspannung auf atmosphärischen bzw. unteratmosphärischen Druck beendet ist. Die Reaktionszeit wird dadurch eingestellt, dass ein Teil der Druckleitung in Form einer Heizwendel in der obersten Reaktionstasse des Turmreaktors angeordnet ist. Der Doppelmantel sorgt dafür, dass die durch Entspannung abgekühlte Reaktionsmasse wieder auf Reaktions-  
10 aktionstemperatur gebracht wird.

15 Die entspannte Reaktionsmasse wird nun durch eine Fallstromkaskade 7 geleitet, die aus mindestens 2 vorzugsweise 4 bis 5 mit Heizwendeln bestückten Reaktionsschalen besteht, in die das Produkt zentrisch und unter der Oberfläche abgetaucht einläuft. Das Reaktionsgas wird hingegen getrennt aus der jeweils darüberliegenden Schale, mittels ebenfalls abgetauchten Rohren durch die Reaktionsmasse geleitet. Hieraus ergibt sich ein Differenzdruck, der sich vorzugsweise als Druckerniedrigung von Schale zu Schale von oben  
20 nach unten auswirkt.

Das Produkt aus der zweiten bis x-ten Schale läuft jeweils an der äußeren Wandung, die als zusätzliche Ausdampffläche wirkt, jeder Schale in einen konisch geformten Sammler, dessen Ablauf sich zentrisch am tiefsten Punkt des Konus befindet. Im Sammler befinden sich auch die Tauchrohre, die das Reaktionsgas in die nächste Schale einleiten. Die Schalen werden vorzugsweise für eine Verweilzeit von 5 bis 10 min ausgelegt, um den erwünschten Reaktionsfortschritt zu  
30 erzielen. Zur Steuerung der Reaktionstemperatur, vor-

zugsweise einer sanften Erhöhung um 2 bis 10 °C je Schale, ist jede Schale mit Heizwendeln ausgestattet.

5 Aus der Anordnung ergibt sich, dass das Reaktionsgas im Gleichstrom mit dem Produktfluss geführt wird, wobei das Gas durch die Reaktionsmasse perlt und dort einerseits für eine optimale Durchmischung sorgt, andererseits wegen des Druckabfalls bei gleichzeitiger  
10 Temperaturerhöhung seine Sättigungsgrenze nicht erreicht und dadurch aufnahmefähig bleibt für sich neubildendes Reaktionsgas (Schleppeffekt). Ein weiterer wichtiger Effekt der beschriebenen Fallstromkaskade ist, dass die anfänglich noch vorhandenen niedrigsiedenden kurzkettigen Oligomere des Produkts mit dem  
15 Reaktionsgas in die Reaktionsmasse zurückgeführt werden und dort weiter an der Reaktion teilnehmen. Weiter fördert die Blasenbildung durch das Einleiten des Gases in die Reaktionsmasse, durch zusätzliche Oberflächenbildung und Kontakt mit dem gasförmigen Diol  
20 die Geschwindigkeit der Reaktion.

Dieses ist beispielsweise bei Rührkaskaden nicht gegeben und verringert damit die Ausbeute und verursacht Störungen in den nachfolgenden Kondensatoren  
25 und Vakuumeinrichtungen.

Sofern zur Einmischung von zusätzlichen Additiven oder Diol erforderlich, kann in der letzten Schale ein schräg angestellter Rührer 10 angeordnet werden,  
30 der die Dampfblasendurchmischung unterstützt.

Die Reaktionsmasse wird im Weiteren durch eine geeignete Zuführung zur erneuten Entspannung in einer hydrozyklonähnlich ausgebildeten Anordnung gebracht, die  
35 wie die vorherigen Schalen mit Heizwendeln zur Temperaturnachführung ausgestattet ist. Die Gas-/Flüssig-

- 5 trennung erfolgt an der Oberfläche, wobei durch geeignete Schikanen sichergestellt ist, dass die Reaktionsmasse über den gezackten Außenrand der Schale gleichmäßig abläuft, unbeeinflusst von sich bildenden Reaktionsgasblasen. Die an der Peripherie ablaufende Reaktionsmasse wird auf einem Rohrboden - ebenfalls auf dessen Peripherie - aufgefangen und verteilt sich unter Zuhilfenahme von sogen. "Gassen" gleichmäßig auf dem Boden.
- 10 Der Rohrboden ist Teil eines Gerad-Rohrbündels 9, das gleichzeitig der Filmbildung an den inneren Rohrflächen und dem Wärmetausch dient. Jedem Rohr im Bündel ist ein Einlaufzylinder 11 (vgl. Fig. 5) zugeordnet.
- 15 Dieser ist mit einer Reihe nichtaxialer, überlappender Schlitze mit einer besonders abgeglichenen Geometrie an seiner Peripherie ausgeführt. Die Geometrie ist so festgelegt, dass
- 20 - ein Mindestniveau für alle Rohre zur gleichmäßigen Flüssigkeitsverteilung eingehalten wird,
  - für ein bestimmtes Viskositätsspektrum nur geringe Niveaudifferenzen auftreten,
  - 25 - Durchsatzänderungen eine proportionale Niveauänderung bewirken und die innere Rohrfläche über die gesamte Rohrlänge gleichmäßig benetzt wird,
  - 30 - die obere Kante der Einlaufzylinder 11 als Notüberlauf dient und mit einer gezackten Krone ausgerüstet ist.
- 35 Der Rohrdurchmesser wird so gewählt, dass er größer als die größtmöglich entstehende Reaktionsgasblase ist. Der Reaktionsdampf wird im Gleichstrom mit dem

herablaufenden Produktfilm geführt. Das Verhältnis Rohrlänge zu Rohrdurchmesser soll zwischen 10 und 25 liegen und die Oberfläche der Fallfilmrohre muss der Benetzbarkeit des Produktes angepasst sein. Das Produkt tritt als Film und/oder Strähnen an der Unterseite der Fallfilmrohre aus, wird durch konische Sammlerbleche, die den Gasstrom hindurchlassen, zusammengeführt und einer zweiten Fallfilmreaktionszone an der Peripherie zugeführt. Diese ist prinzipiell gleich gestaltet wie die erste Zone, berücksichtigt aber die erhöhten Viskositäten durch entsprechende Maßnahmen an den Einlaufzylindern 11, Verteilung der Rohre und Länge des Moduls.

Unterhalb des Moduls befindet sich eine Vorrichtung zur Zusammenführung der Schmelze, die im Zentrum ein Zentralrohr für die Durchführung der Reaktionsgase und das Produkt enthält. Das an der Vorrichtung vorzugsweise an der Wandung, ablaufende Produkt wird durch eine Spoilereinrichtung 12 (vgl. Fig. 6) vom Gasstrom getrennt, der umgelenkt und im Gasraum des integrierten Vorpolymer Sammlers abgeführt wird. Das gesammelte Vorpolymer wird nach einer Beruhigungs- und Nachreaktionszeit von 5 bis 15 Minuten am Reaktorboden aus dem Sammler ausgetragen und kann nun einer Weiterbehandlung, z.B. einer Granulierung mit nachfolgender Festphasennachkondensation oder einer Schmelzphasennachkondensation unterzogen werden.

Für bestimmte Produkte ist die Möglichkeit vorgesehen einen Teilstrom des Vorpolymer in das untere Fallfilmmodul zurückzuführen und mit dem Vorprodukt aus dem oberen Fallfilmmodul zu mischen, so dass auf einfache Weise die Reaktionszeit vorteilhaft verlängert werden kann.



Die Außenhülle des Reaktors ist mit einem Heizmantel ausgestattet der vorzugsweise für die Beheizung als aktive Isolation, mit einem synthetischen Wärmeträgerdampf vorgesehen ist. Das für die Reaktion erforderliche Temperaturprofil wird mit Hilfe der inneren Heizflächen zonenweise im Wesentlichen mit einem flüssigen Wärmeträgeröl erzeugt. Die Reaktionsgase aus den verschiedenen Zonen werden durch übliche Einrichtungen wie Kondensatoren, Kolonnen und Vakuumsystemen abgeführt, wobei im Wesentlichen das Diol mit geringen Oligomeranteilen in den Prozess zurückgeführt wird.

Fig. 2 zeigt eine weitere Variante des Turmreaktors, die die wesentlichen Elemente wie in Fig. 1 aufweist.

Allerdings wird bei dieser Variante des Turmreaktors anstelle des Druckhalteventils und der statischen Mischelemente eine spezielle Mischpumpe verwendet. Ebenso wird bei dieser Variante auf die Verwendung eines schräg angestellten Rührers zur Einmischung zusätzlicher Additive und Diole verzichtet.

Fig. 3 zeigt eine Ausführungsform der Reaktionstasse mit Schaumbremsen und Dampf-Flüssigkeitstrennung. Die hier dargestellte Reaktionstasse weist eine Schaumbremse 13 sowie einen einstellbaren, gezackten Überlauf 14 auf. Die Flüssigkeit wird durch die Reaktionsgase geführt und kann über den zentralen Flüssigkeitsablauf (Tauchrohr) 15, das der Differenzdruckzeugung dient, ablaufen. Gleichzeitig weist die Reaktionstasse eine verschließbare Drainageöffnung 16 auf, die aus einem Bohrungsloch mit konischer Ausdrehung besteht, in die ein konischer Verschluss mit zusätzlichem temperaturbeständigem Dichtelement einge-

führt ist. Die Betätigung erfolgt von außen mit Hilfe einer zweifach vakuumabgedichteten Stange 17. Weiterhin weisen die Reaktionstassen Heizrohre 18 auf. Das

5       Verhältnis  $\frac{\Delta H}{\Delta h}$  liegt vorzugsweise zwischen 2 und 10, die Flussgeschwindigkeit W beträgt zwischen 1 und 5 m/s und W1 zwischen 0,05 und 0,3 m/s.

10       Fig. 4 zeigt die Verteilung der Schmelze auf den Verteilerböden von der Peripherie her mit Hilfe von Gasen 19 im Rohrfeld 20, die eine Verteilungsabweichung von maximal 30 % sicherstellen, d. h. die Durchsatzdifferenz zwischen zwei Rohren mit maximalen Abstand ist nicht höher als 30 %. Für die Ausbildung der Gasen sind drei unterschiedliche Ausführungsvarianten dargestellt.

20       Fig. 5 zeigt verschiedene Ausführungsformen der zylindrischen Einlaufrohre 11 für die filmerzeugenden Rohre zur Erzielung eines optimalen Filmablaufs. Die Zackenwinkel des Überlaufs, können dabei zwischen 45 und 90 °C und die Höhe der Zacken zwischen 5 und 20 mm betragen. Das Verhältnis des Abstands zwischen den Bohrungen s zum Durchmesser d einer

25       Bohrung  $V = \frac{s}{d}$  beträgt zwischen 1,5 und 2,5.

30       Je nach Ablauf der chemischen Reaktion und der sich ergebenden physikalischen Werte wird durch geeignete Differentialgleichung die Spalt-/Lochgeometrie bestimmt, wobei eine Mindest-Niveauhöhe, die zur optimalen Verteilung erforderlich ist, eingehalten wird.

35       Fig. 6 zeigt eine Ausführungsform des Ablaufs der zweiten Filmreaktionszone in Form eines Spoilers 21.

Das Produkt aus dieser Zone hat bereits eine Schmelzviskosität, die film- und faserbildende Eigenschaften aufweist. Der Austritt einer solchen Schmelze aus einem Rohr kann dann bereits die Form eines elastischen Schlauches annehmen. Bei Durchtritt eines Gases, in diesem Falle dem Reaktionsgas, besteht die Gefahr, dass dieser Filmschlauch aufgerissen wird und flächige Teile desselben mit dem Gasstrom in nachgeschaltete Kondensations- und Vakuumsysteme gelangen. Dies würde zu unangenehmen Betriebsstörungen und Verlusten führen. Erfindungsgemäß wurde dieses Problem durch Bündelung des Polymerstromes, welcher dann nur noch in Strängen durch das Rohr abfließt, bei gleichzeitiger Freigabe von Gasdurchtrittsflächen mit Hilfe des Spoilers 21 gelöst.

Fig. 7 zeigt eine Ausführungsvariante der Rohrböden in Form einer Kalotte. Zur Unterstützung der gleichmäßigen Versorgung der Peripherierohre und der folgenden Rohre des Rohrspiegels bis zu den zentralen Rohren können die Rohrböden in Form einer Kalotte ausgebildet sein, durch die eine gezielte Höhendifferenz des Flüssigkeitsniveaus erzeugt wird. Hierdurch wird die durch Massendifferenz und Druckverlust der Masse auf dem Boden entstehende Verteilungsungleichmäßigkeit aufgehoben und die gleichmäßige Beschickung aller Rohre auf dem Boden erreicht.  $\Delta H$  entspricht hierbei der natürlichen Niveauabnahme bei der Strömung von außen, also von der Reaktorwand 22, nach innen.

**Beispiel**

- 5           1. Eine auf 20-90 °C temperierte Paste aus den Reak-  
          tanten PTA und Diol oder das flüssige Carboxyester  
          und Diol mit einer Temperatur von 150 °C bei Mol-  
          verhältnissen zwischen 0,8 und 1,8 werden in eine  
          erste Kammer injiziert mit der existierenden Mono-  
10           mer/Vorpolymerisat-Reaktionsmasse im Wärmetauscher  
          mit aus dem Hydrozyklon rezirkulierten Produkt und  
          mindestens einem Katalysator intensiv vermischt.
2. Entgasung durch Entfernung der Nebenprodukte in  
          einer Größenordnung zwischen 30 und 90% vorzugsweise  
15           40 und 60% "in situ" während des Durchganges durch  
          den Wärmeaustauscher, der die Reaktionsdämpfe in den  
          Hydrozyklon führt über einen 'Schornstein'-Kanal  
          (Gas/Flüssigkeit-Trennung).
- 20           3. Die Reaktionsmasse wird weiter entgast in einen  
          verbundenen Hydrozyklon bei Drücken zwischen 500 bis  
          3000 hPa.
4. Einspritzen eines Trägergases am Boden des Hydro-  
25           zyklons für eine weiter verbesserte Entfernung von  
          Nebenprodukten. Als Trägergas kann jedes inerte Medi-  
          um oder eines der gereinigten gasförmigen Nebenpro-  
          dukte (überhitzt) eingesetzt werden.
- 30           5. Überführen der Reaktionsmasse durch ein unter  
          Druck stehendes Rohr und gleichzeitiges Zufügen von  
          Teilen des Diols zu der Masse in Mengen zwischen 0,03  
          bis 0,5 mol/mol Säure bzw. Dimethylester, vorzugswei-  
          se zwischen 0,1 und 0,3 mol/mol Säure bzw. Dimethyl-  
35           ester, um eine sofortige Reduktion der Carboxylgrup-  
          pen oder einen Austausch von Ester-Endgruppen zwi-

schen 20-80%, vorzugsweise 40-60% der im Hydrozyklon vorhandenen Säure oder Ester-Endgruppen zu erzielen.

5 6. Überführung der Reaktionsmasse in eine erste Schale um die zuvor gebildeten Nebenprodukte zu entfernen und die Reaktionsmasse mittels des Heizmantels des unter Druck stehenden Rohrs in dem Behälter wieder aufzuheizen.

10 7. Das Produkt wird durch mindestens zwei oder eine Mehrzahl von dampfgerührten integrierten Schalen mit einer Verweilzeit zwischen 5 und 15 min geführt, wobei die Temperatur stetig in Schritten von 1 bis 20°C erhöht und der Druck stetig um 5 bis 50 hPa pro Schale verringert wird. Die durch Fortsetzung der Reaktion erzeugten Dämpfe sind in einem nichtgesättigten gasförmigen Zustand und werden unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche der folgenden Schale eingeführt, während das Produkt flüssigkeitsdicht in den folgenden  
15 Behälter einfließt. Die Dämpfe fördern das Entfernen der Reaktionsseitenprodukte durch intensive Vermischung mit dem Primärprodukt. Zusätzlich kann getrocknetes Inertgas oder Prozessgas in die erste Schale eingelassen werden, um weiter den Reaktionsfortschritt durch Sättigung von Dampf und Gas zu verbessern. Der erhältliche Reaktionsfortschritt liegt zwischen 10 und 40 % für die simultanen Reaktionen zwischen Carboxyl und Hydroxylgruppen ebenso wie Esterendgruppen.

25 30 8. Das Produkt wird in einen weiteren Flashbehälter überführt, in dem ein um 1/5 bis 1/50 geringerer Druck als im letzten dampfgerührten Behälter herrscht und die Reaktionstemperatur wird um 2 bis 20 °C erhöht. Die resultierenden Polyester besitzen eine Kettenlänge von 5-20, vorzugsweise zwischen 10 und 15  
35

Wiederholeinheiten bei einem Umsatz von mehr als 99,5%.

5 9. Fließenlassen des Polyesters durch mindestens ein  
hoch oberflächenaktives Rohrfeld, in dem jede Pro-  
duktteilmenge gleichmäßig der Temperatur und Oberflä-  
che ausgesetzt wird, woraus ein Vorpolymer resul-  
tiert, das vorzugsweise zwischen 20 und 35 Wiederhol-  
10 einheiten und einem Umsatz von 99,8% aufweist. Die  
überhitzten Reaktionsgase werden im Gleichstrom mit  
den Polymerfilmen nach unten geführt und absorbieren  
jedes neu auftretende gasförmige Nebenprodukt der Po-  
lymerfilme. Diese Anordnung ermöglicht eine Durchfüh-  
15 rung des Verfahrens zu den obigen Bedingungen in ei-  
nem Zeitraum zwischen 5 und 30, vorzugsweise 8 und 16  
min.

20 10. Zum Ausgleich der molekularen Verteilung verweilt  
das Produkt zwischen 2 und 10 min im System.

25 11. Das Polymer wird in einen Polykondensationsreak-  
tor überführt, in dem ein PG von 80-150 erreicht  
wird. Ein geeigneter Reaktor wird beispielsweise in  
der US 5,779,986 und der EP 0 719 582 beschrieben.

30 12. Alternativ kann das nach 2 bis 10 min abgepumpte  
Produkt zu einem Granulat verarbeitet werden, das  
dann weiter im festen Zustand wärmebehandelt werden  
kann, um ein Polymer mit einem PG von 90- 200 zu er-  
halten.

35 Sowohl Polymere hergestellt nach Punkt 1-11 als auch  
Punkt 1-10 und Punkt 12 sind hervorragend geeignet  
für faserbildende Prozesse, als Harz für Flaschenan-  
wendungen, insbesondere für "stille Wässer" sowie für  
die filmbildende und technische Kunststoffanwendung.

5 Sie fallen u.a. auf durch einen um bis zu 2,5 Punkte verbesserten Gelbgrad gemessen gemäß CIELAB(b\*-Wert) und in einem bis zu 5 Punkte verbesserten Weißgrad (L\*-Wert).

10 Diese Analysen deuten u.a. darauf hin, dass es sich gegenüber den in bisher üblichen Verfahren und Ausrüstungen hergestellten Polymeren um Polyester von hoher Reinheit handelt.

15 Die erfindungsgemäße Vorrichtung stellt deshalb gegenüber dem Stand der Technik ein neues und in seinen Merkmalen fortschrittliches Konzept dar.

## Patentansprüche

5

1. Turmreaktor umfassend Reaktionszonen für die gleichzeitige Veresterung und/oder Umesterung sowie Vorkondensation, wobei die einzelnen Reaktionszonen miteinander verbunden und in dem Turmreaktor vereinigt sind,

10

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,

15

dass der mindestens eine Turmreaktor wie folgt aufgebaut ist:

20

25

- Im oberen Drittel ist der Turmreaktor in Form eines Hydrozyklons (2) mit anhängendem Wärmetauscher (5) ausgebildet und weist eine Zuführung (3) für die Paste, Aufschlammung und/oder flüssiges Rohstoffgemisch auf,
- der Bereich des Turmreaktors unterhalb des Hydrozyklons (2) ist in Form einer Fallstromkaskade (7) ausgebildet;
- die Kaskade (7) steht über eine Leitung mit dem unteren Teil des Turmreaktors in Verbindung der in Form einer ein- oder mehrstufigen Fallfilmzone (9) mit Vorentspannung (8) ausgebildet ist.



2. Turmreaktor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Hydrozyklon (2) einen Bründenstutzen aufweist und mit einem Wärmeaustauscher (5) verbunden ist, so dass das Produkt im natürlichen oder erzwungenen Kreislauf über den Wärmeaustauscher (5) in den Hydrozyklon (2) geführt werden kann.  
5
3. Turmreaktor nach mindestens einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Wärmeaustauscher (5) einen separaten Gaskamin (6) aufweist, der in einen oberen Teil des Zyklons (2) führt.  
10
4. Turmreaktor nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Kaskade (7) mindestens zwei Tassen, bevorzugt vier Reaktionstassen aufweist.  
15
5. Turmreaktor nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass in mindestens einem Kaskadenbereich ein Rühraggregat (10) zur Einmischung von Additiven integriert ist.  
20
6. Turmreaktor nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die vorletzte Kaskade ein Ablaufrohr aufweist, an dem eine Injektionslanze zur Zuführung von Additiven angeordnet ist.
7. Turmreaktor nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Druckleitung (4) als Doppelmantelleitung ausgebildet ist, die sich im Inneren der ersten Kopfkaskade als Heizwendel fortsetzt.  
25
8. Turmreaktor nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Druckleitung (4) mit einem Volumenförderer und stativ  
30

schen Mischelementen oder einer Mischpumpe ausgestattet ist.

- 5           9.   Turmreaktor nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Hydrozyklon einen Gaseintritt im Konusbereich besitzt.
- 10          10.   Turmreaktor nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass eine der Reaktionstassen (7) im Brüdenbereich einen Inert-Gaseintritt besitzt.
- 15          11.   Turmreaktor nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Vor-entspannungszone (8) zum Fallfilmteil die Form eines Hydrozyklons hat.
- 20          12.   Turmreaktor nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Vor-entspannungszone mit mindestens einer weiteren Druckreduzierkammer ausgestattet ist.
- 25          13.   Turmreaktor nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Fallfilmzone (9) ein Rohrfeld aufweist.
14.   Turmreaktor nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass jedem Rohr der Rohrfelder ein Einlaufzylinder (11) zugeordnet ist, der eine gleichmäßige Benetzung der Rohrrinnenseiten sicherstellt, wobei dieser
- mit überlappenden, nicht-axialen Schlitzten am Umfang ausgestattet ist,

- aufgrund des Schlitzdruckverlustes eine konstante Füllhöhe oberhalb der Rohrreihen erzeugt wird
  - und einen Maximalüberlauf mit gezackter Krone besitzt,
  - die Schlitzze so ausgebildet sind, dass Viskositätsunterschiede keine Änderung der Füllhöhe bewirken, wohl aber eine proportionale Änderung von Füllhöhe zu Flüssigkeitsdurchsatz.
15. Turmreaktor nach mindestens einem der Ansprüche 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Rohrfeld Gassen zur Verteilung der Schmelze aufweist.
16. Turmreaktor nach mindestens einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Rohre eine kaltgewalzte, gezogene Oberfläche „m“ nach EN ISO 1127 mit einer Rauhtiefe  $R_a = 0,4$  bis  $0,6$  bzw.  $R_t = 4$  bis  $6 \mu\text{m}$  aufweisen.
17. Turmreaktor nach mindestens einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Rohrböden (9) in Form einer Kalotte ausgebildet sind.
18. Turmreaktor nach mindestens einem der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Länge der Rohre der Fallfilmzone so bemessen ist und die inneren Oberflächen eine Struktur aufweisen, dass eine totale Benetzung in Abhängigkeit der Produktviskosität erfolgt ( $L:D \geq 10 \leq 25$ ).

19. Turmreaktor nach mindestens einem der Ansprüche 13 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Durchmesser der Rohre der Fallfilmzone größer als die größte auftretende Reaktionsdampfblase gewählt wird und dass die Reaktionsbrüden im Gleichstrom mit dem abwärtsfließenden Produkt geführt werden.
20. Turmreaktor nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Turmreaktor abgetauchte Zuführungen für die Reaktionsgase und/oder Fremdgas von Reaktionstasse zu Reaktionstasse zur Durchleitung im Gleichstrom durch die Reaktionsflüssigkeit aufweist, wobei ein Druckgefälle zwischen jeder Tasse entsteht.
21. Turmreaktor nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass der gesamte Turmreaktor mit einem Mantel zur Beheizung mit organischem Heizmedium in Dampfform ausgerüstet ist.
22. Turmreaktor nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass alle Wärmetauschflächen in den einzelnen Zonen für flüssigen Wärmeträger zur prozessrelevanten Temperatur- und Wärmemengenverteilung ausgerüstet sind.
23. Turmreaktor nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass der Turmreaktor ein Teller-Bodenventil (3) mit strömungsweisender Ausformung aufweist, mit dem die Zuführung der Rohstoffe zentral von unten erfolgt.
24. Turmreaktor nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass der Wärmetauscher (5) statische Mischelemente zur ver-

besserten Einmischung des Rohgemisches in das Reaktionsgemisch aufweist.

- 5           25. Turmreaktor nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet, dass der Wärmetauscher (5) ein dreidimensionales statisches Mischelement zur Erzeugung diagonalen Kreuzströme bei gleichzeitiger axialer Durchströmung aufweist.
- 10           26. Turmreaktor nach Anspruch 25,  
dadurch gekennzeichnet, dass das dreidimensionale statische Mischelement kreuzweise und diagonal ausgeführte Blechabschnitte mit Trag- und Haltegestellen in Strömungsrichtung aufweist.
- 15           27. Turmreaktor nach Anspruch 26,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Blechabschnitte gelocht, wellenartig und/oder gefaltet, d.h. plissiert, sind.
- 20           28. Turmreaktor nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass der Wärmeaustauscher (5) einen Heizraum und einen Produktraum sowie mindestens eine Trennvorrichtung zur horizontalen Trennung von Heizraum und Produktraum aufweist, wobei die Höhe der Trennvorrichtung mindestens dem Durchmesser der Wärmetauscherrohre entspricht und die getrennten Wärmetauscherbereiche einen gedrehten Versatz aufweisen, der maximal dem Durchmesser der Wärmetauscherrohre entspricht.
- 25           29. Turmreaktor nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass die einzelnen getrennten Wärmetauscherbereiche eine unterschiedliche Rohrteilung aufweisen.
- 30

30. Turmreaktor nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 29 dadurch gekennzeichnet, dass die Brüdenräume adhäsionsmindernd beschichtet sind.
- 5 31. Verwendung der Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 30 zur kontinuierlichen Herstellung von hochmolekularen Polyestern durch Veresterung von Dicarbonsäuren und/oder Umesterung von Dicarbonsäureestern mit Diolen in Gegenwart von Katalysatoren unter Bildung eines
- 10 Vorpolymers und dessen Polykondensation zum hochmolekularen Polyester.



Fig. 1

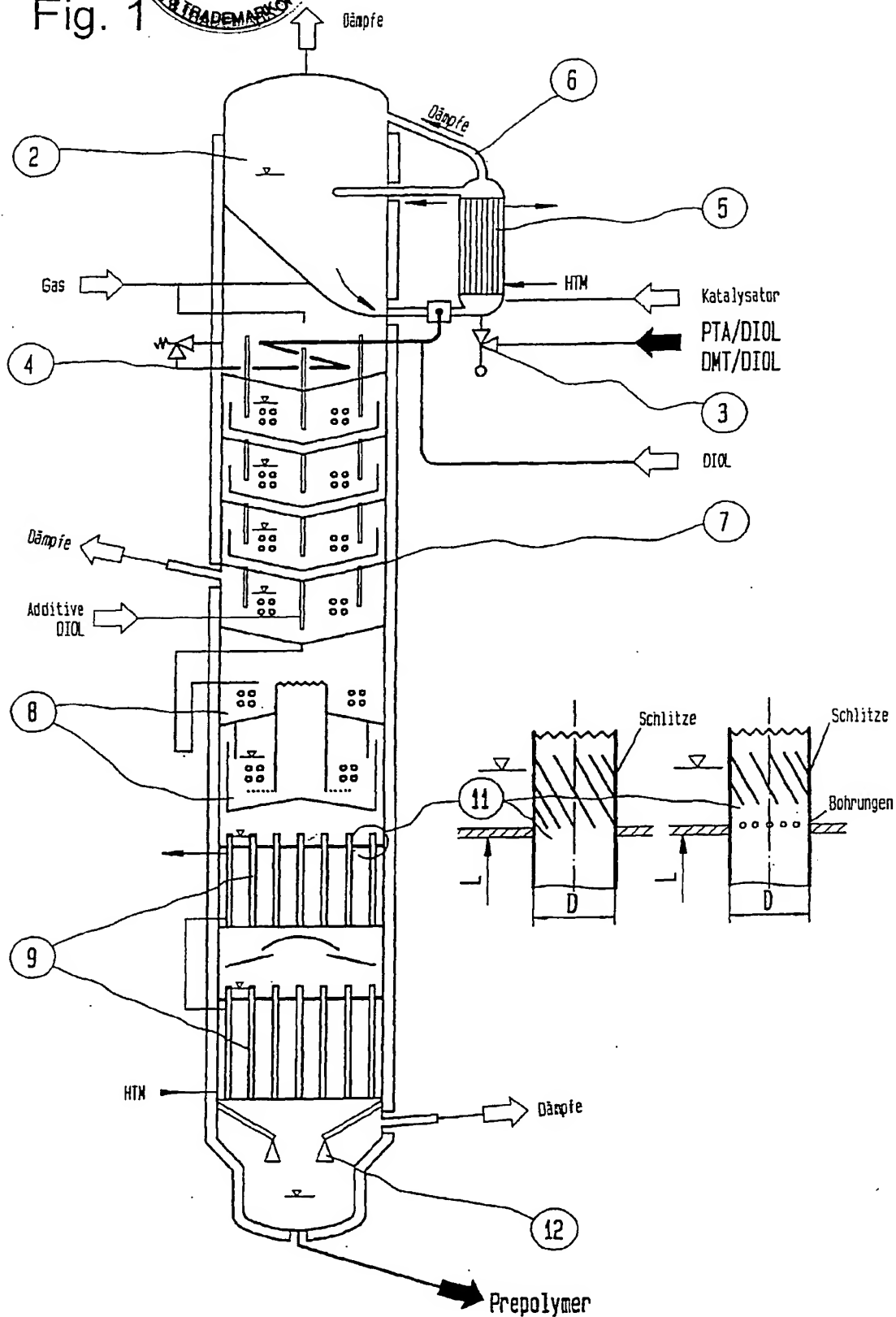


Fig. 2

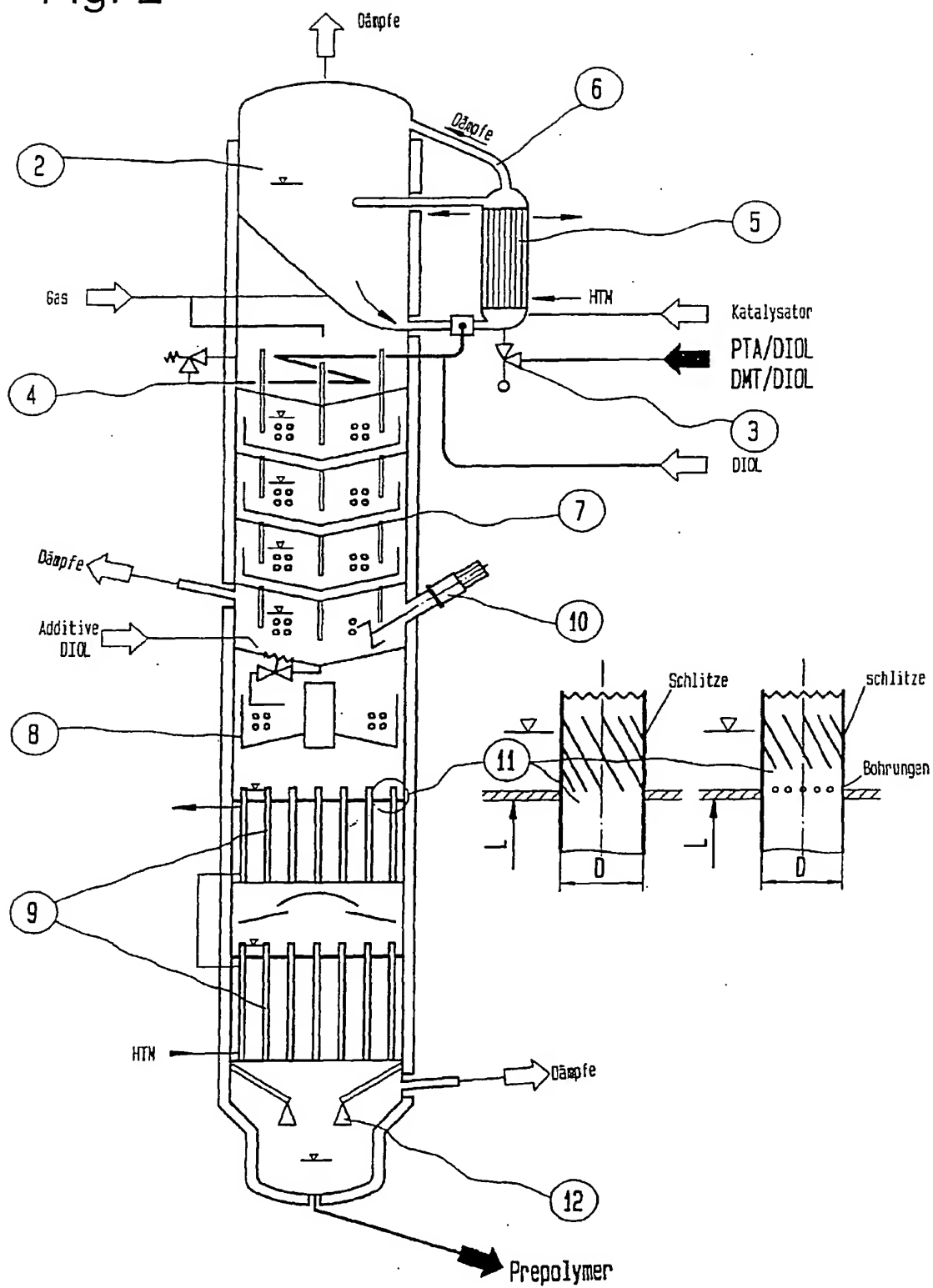




Fig. 3

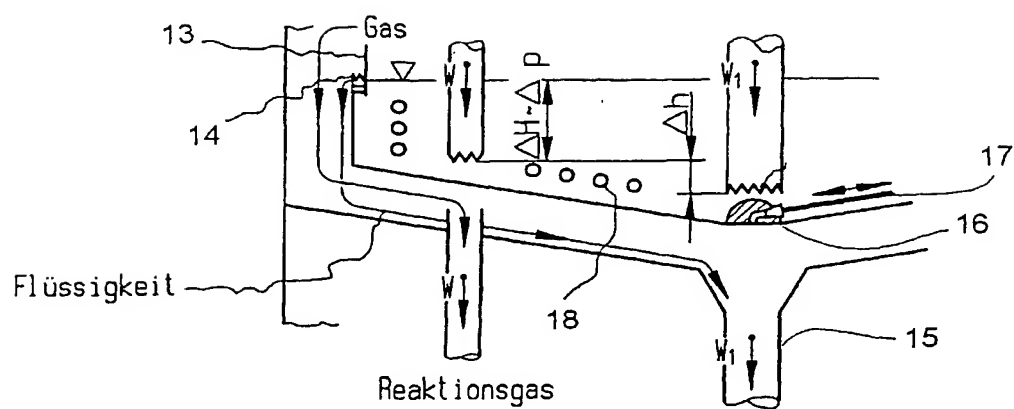


Fig. 4

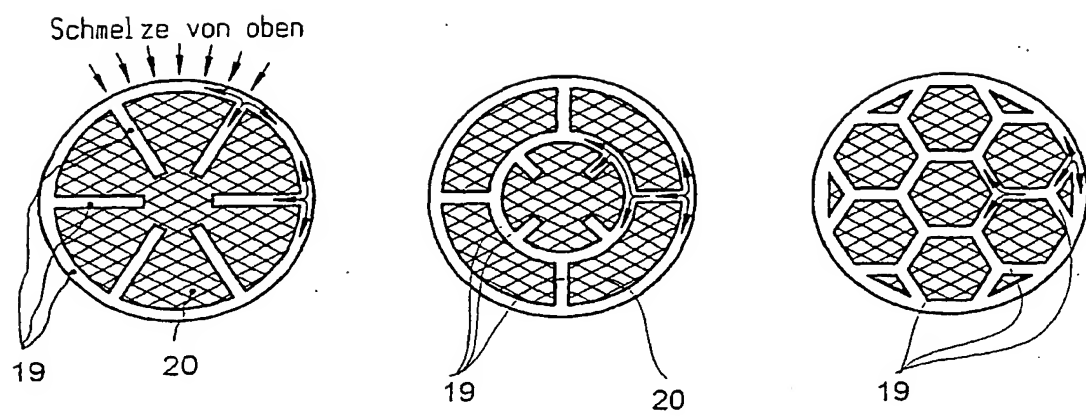


Fig. 5

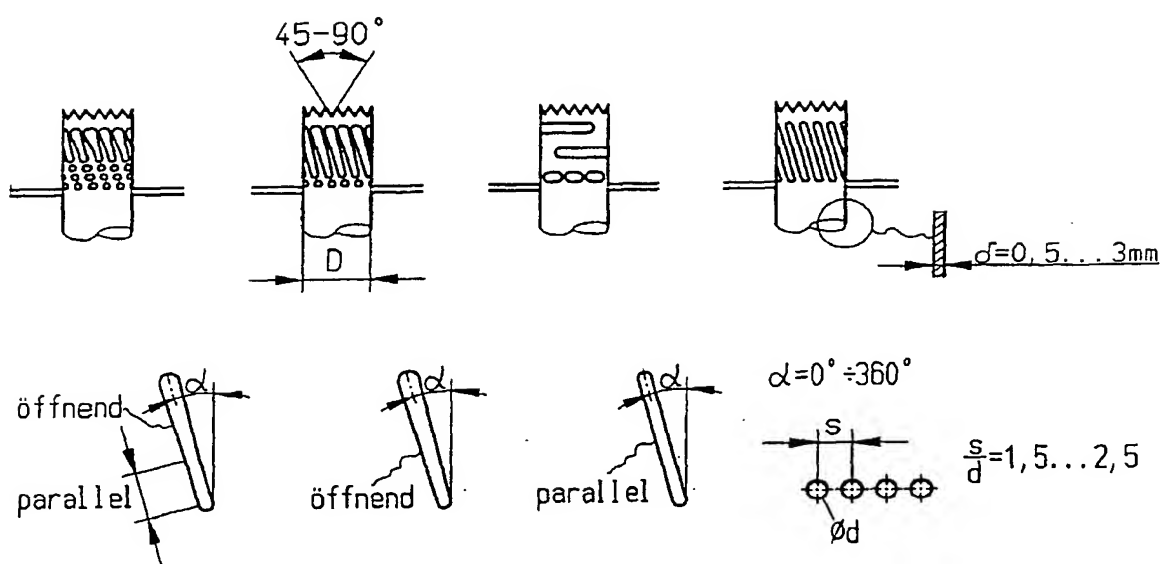


Fig. 6

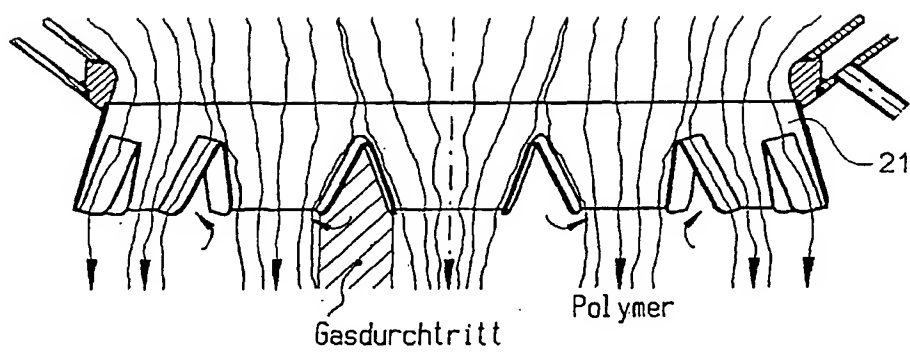
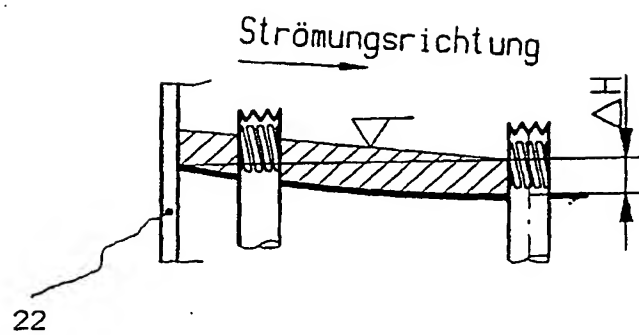


Fig. 7



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/012297

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08G63/78 B01J19/24 B01J19/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 101 55 419 A1 (INVENTA-FISCHER GMBH & CO. KG) 28 May 2003 (2003-05-28) cited in the application the whole document	1-31
A	US 4 289 895 A (BURKHARDT ET AL) 15 September 1981 (1981-09-15) cited in the application the whole document	1-31
A	US 5 310 955 A (SHIRTUM ET AL) 10 May 1994 (1994-05-10) abstract; figures column 3, line 24 - line 39	1-31

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 February 2005

Date of mailing of the international search report

03/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lapeyrere, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/012297

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10155419	A1	28-05-2003	WO 03042278 A1 EP 1448658 A1 TW 593408 B	22-05-2003 25-08-2004 21-06-2004
US 4289895	A	15-09-1981	DE 2504258 A1 BE 838082 A1 BR 7600602 A CA 1072978 A1 DD 125351 A5 FR 2299309 A1 GB 1512173 A IN 144931 A1 IT 1053477 B JP 51101945 A NL 7600976 A PL 101877 B1 RO 71012 A1 SU 665796 A3 TR 19121 A	05-08-1976 14-05-1976 31-08-1976 04-03-1980 13-04-1977 27-08-1976 24-05-1978 29-07-1978 31-08-1981 08-09-1976 03-08-1976 28-02-1979 26-06-1981 30-05-1979 01-07-1978
US 5310955	A	10-05-1994	AT 111769 T AU 649052 B2 AU 8119691 A BR 9103138 A CA 2047417 A1 DE 69104153 D1 DE 69104153 T2 DK 467278 T3 EP 0467278 A1 ES 2061128 T3 JP 3362052 B2 JP 4227052 A MX 9100296 A1 PT 98384 A US 5372790 A	15-10-1994 12-05-1994 23-01-1992 05-05-1992 21-01-1992 27-10-1994 19-01-1995 20-02-1995 22-01-1992 01-12-1994 07-01-2003 17-08-1992 28-02-1992 31-01-1994 13-12-1994

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/012297

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 C08G63/78 B01J19/24 B01J19/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 101 55 419 A1 (INVENTA-FISCHER GMBH & CO. KG) 28. Mai 2003 (2003-05-28) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-31
A	US 4 289 895 A (BURKHARDT ET AL) 15. September 1981 (1981-09-15) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-31
A	US 5 310 955 A (SHIRTUM ET AL) 10. Mai 1994 (1994-05-10) Zusammenfassung; Abbildungen Spalte 3, Zeile 24 - Zeile 39	1-31

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. Februar 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

03/03/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lapeyrere, J



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/012297

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 10155419	A1	28-05-2003	WO	03042278 A1	22-05-2003
			EP	1448658 A1	25-08-2004
			TW	593408 B	21-06-2004
<hr/>					
US 4289895	A	15-09-1981	DE	2504258 A1	05-08-1976
			BE	838082 A1	14-05-1976
			BR	7600602 A	31-08-1976
			CA	1072978 A1	04-03-1980
			DD	125351 A5	13-04-1977
			FR	2299309 A1	27-08-1976
			GB	1512173 A	24-05-1978
			IN	144931 A1	29-07-1978
			IT	1053477 B	31-08-1981
			JP	51101945 A	08-09-1976
			NL	7600976 A	03-08-1976
			PL	101877 B1	28-02-1979
			RO	71012 A1	26-06-1981
			SU	665796 A3	30-05-1979
			TR	19121 A	01-07-1978
<hr/>					
US 5310955	A	10-05-1994	AT	111769 T	15-10-1994
			AU	649052 B2	12-05-1994
			AU	8119691 A	23-01-1992
			BR	9103138 A	05-05-1992
			CA	2047417 A1	21-01-1992
			DE	69104153 D1	27-10-1994
			DE	69104153 T2	19-01-1995
			DK	467278 T3	20-02-1995
			EP	0467278 A1	22-01-1992
			ES	2061128 T3	01-12-1994
			JP	3362052 B2	07-01-2003
			JP	4227052 A	17-08-1992
			MX	9100296 A1	28-02-1992
			PT	98384 A	31-01-1994
			US	5372790 A	13-12-1994
<hr/>					